



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 790 243 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
20.08.1997 Bulletin 1997/34

(51) Int Cl. 6: C07D 251/70, A61K 7/42

(21) Numéro de dépôt: 97400070.5

(22) Date de dépôt: 15.01.1997

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

- Leduc, Madeleine
75011 Paris (FR)
- Lagrange, Alain
77700 Coupvray (FR)
- Plessix, Hervé
92340 Bourg La Reine (FR)

(30) Priorité: 12.02.1996 FR 9601692

(71) Demandeur: L'OREAL
75008 Paris (FR)

(74) Mandataire: Tetaz, Franck
L'OREAL,
90, rue du Général Roguet
92583 Clichy Cédex (FR)

(72) Inventeurs:
• Richard, Hervé
93420 Villepinte (FR)

(54) Dérivés de s-triazine en tant que filtres UV

(57) La présente invention concerne de nouveaux dérivés insolubles de s-triazine portant des groupements benzalmalonates et/ou phénylcyanocrylates, leur procédé de préparation et leurs utilisations sous for-

me particulière en tant que filtres UV, notamment dans le domaine cosmétique.

Application de ces composés notamment à la protection de la peau et des cheveux contre le rayonnement ultraviolet.

EP 0 790 243 A1

Description

La présente invention concerne de nouveaux dérivés insolubles de s-triazine portant des groupements benzal-malonates et/ou phénylcyanocrylates, leur procédé de préparation et leurs utilisations sous forme particulière en tant que filtres UV, notamment dans le domaine cosmétique.

La présente invention concerne également l'utilisation de ces nouveaux composés pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, ou pour la protection de toute autre matière sensible aux UV (verres minéraux ou organiques, plastiques ou autre).

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel ; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 nm et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématué. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

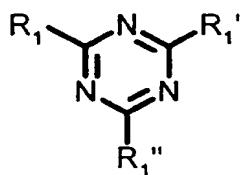
Un grand nombre de composés ont déjà été proposés comme filtres solaires, sous la forme essentiellement de filtres organiques solubles ou de composés inorganiques insolubles. Ces filtres doivent pouvoir absorber ou bloquer les rayons nocifs du soleil tout en restant inoffensifs pour l'utilisateur.

A cet égard, et afin de limiter les éventuels risques d'allergie sur la peau engendrés par les filtres organiques du fait de leur solubilité, on utilise de plus en plus, pour filtrer les rayons UV, des pigments minéraux tels que l'oxyde de zinc ou encore l'oxyde de titane. Cependant, ces pigments minéraux présentent l'inconvénient d'être sensibles au rayonnement solaire (phénomène connu sous le nom de photobleuissement). Par ailleurs, à quantités équivalentes, ces pigments minéraux sont moins efficaces dans la protection UV que les filtres organiques susmentionnés.

Or, à la suite d'importantes recherches menées dans le domaine de la photoprotection évoqué ci-dessus, la Demanderesse a maintenant découvert de nouveaux filtres UV, insolubles, non minéraux, capables d'absorber à la fois dans l'UV-A et l'UV-B, et qui présentent l'avantage de cumuler à la fois des propriétés de diffusion, puisque ce sont des pigments organiques solides, et d'absorption.

Cette découverte est à la base de l'invention.

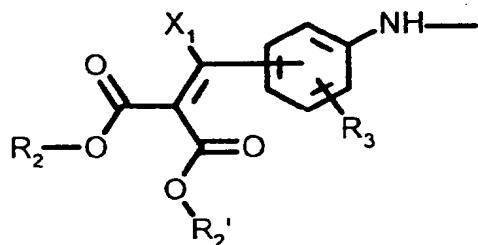
Ainsi, selon la présente invention, il est maintenant proposé de nouveaux composés répondant à la formule suivante (I) :



(I)

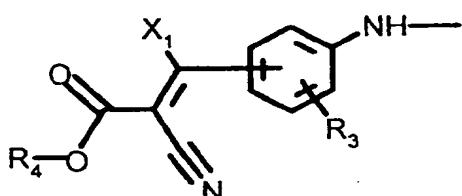
dans laquelle :

50 - R₁, R_{1'} et R_{1''}, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux monovalents de formules A ou B suivantes :



(A)

15



(B)

25

dans lesquelles :

30

- R₂ et R_{2'}, qui peuvent être identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C₁-C₃ linéaire ou ramifié,
- R₃ désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié ou un radical alkoxy en C₁-C₄,
- R₄ désigne un radical alkyle en C₁-C₁₂ linéaire ou ramifié,
- X₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical phényle éventuellement substitué par un halogène ou par un radical alkyle en C₁-C₄ ou par un radical alkoxy en C₁-C₄.

35

Des composés préférés de la présente invention sont ceux répondant à la formule (I) ci-dessus, les radicaux R₁, R_{1'} et R_{1''} étant identiques.

Préférentiellement encore, les composés de la présente invention sont ceux répondant à la formule (I) ci-dessus, les radicaux R₁, R_{1'} et R_{1''} étant identiques et désignant chacun un radical de formule A.

Dans une autre forme préférée de réalisation de l'invention, les composés de la présente invention sont ceux répondant à la formule (I) ci-dessus, les radicaux R₁, R_{1'} et R_{1''} étant identiques et désignant chacun un radical de formule B.

On notera ici que des dérivés de triazine à fonction(s) benzalmalonate(s) et/ou benzylidène camphre(s) et/ou cinnamate(s) ont déjà été décrits dans les demandes de brevet EP-A-0 507 691, EP-A-0 507 692 et DE-A-41 05 923.

45

Toutefois, ces composés de l'art antérieur sont solubles et, par ailleurs, n'absorbent que dans l'UV-A.

Au contraire, et comme indiqué précédemment, les dérivés de l'invention sont des composés insolubles et capables d'absorber simultanément dans l'UV-A et dans l'UV-B. Les groupements benzalmalonates et phénylcyanocrylates sont des motifs filtrants qui absorbent généralement le rayonnement UV-A ; les nouveaux composés insolubles conformes à la présente invention, substitués par des groupements benzalmalonates et/ou phénylcyanocrylates, présentent l'avantage inattendu et surprenant d'absorber à la fois dans l'UV-A et dans l'UV-B.

Par ailleurs, outre leurs propriétés filtrantes et dispersantes, ces nouveaux dérivés s-triaziniques présentent une bonne stabilité chimique et photochimique. Du fait de leur insolubilité, ils présentent peu de risques de pénétration dans l'épiderme. Ces composés sont donc tout indiqués pour la préparation de compositions destinées à la protection solaire de la peau et des cheveux.

50

55

Par composés insolubles ou substantiellement insolubles, on entend, au sens de la présente invention, des composés dont la solubilité dans l'eau est inférieure à 0,1 % en poids, dont la solubilité dans l'huile de vaseline est inférieure à 1 % en poids, et enfin, dont la solubilité dans un mélange d'esters de triglycérides tel que le « Miglyol 812 » commercialisé par la société Dynamit Nobel est inférieure à 2%, également en poids.

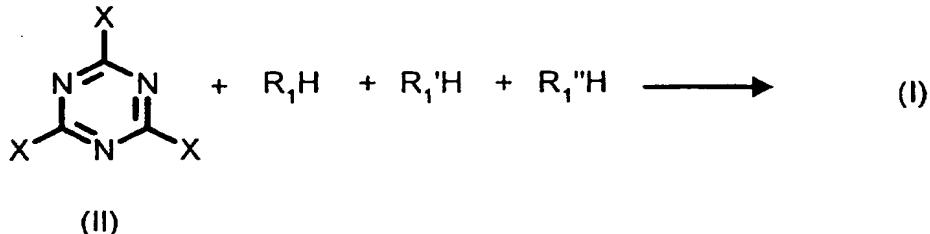
EP 0 790 243 A1

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation des composés de formule (I) définis ci-dessus.

Ainsi, les composés de formule (I) peuvent être obtenus selon le schéma réactionnel ci-dessous :

5

10



15

où R_1 , R_1' et R_1'' répondent aux définitions ci-dessus et X représente un halogène, en particulier le chlore ou le bromé.

Dans le cas où R_1 , R_1' et R_1'' sont différents, les composés R_1H , $R_1'H$ et $R_1''H$ peuvent être introduits dans le mélange réactionnel séparément et l'un après l'autre. Ainsi, dans un premier temps, $R_1'H$ est introduit lorsque R_1H a complètement réagi avec le composé de formule (II). Dans un deuxième temps, R_1H est introduit lorsque $R_1'H$ a complètement réagi avec le composé de formule (II) monosubstitué par R_1 .

Les composés R_1H (respectivement $R_1'H$ et $R_1''H$), où R_1 (respectivement R_1' et R_1'') désigne un radical de formule A, peuvent être préparés selon des méthodes connues décrites notamment dans le brevet GB-1 064 116.

Les composés R_1H (respectivement $R_1'H$ et $R_1''H$), où R_1 (respectivement R_1' et R_1'') désigne un radical de formule B, peuvent être préparés selon des méthodes connues décrites notamment dans J. Soc. Dyers Colour. (1977), 93, p126-133.

Les réactions ci-dessus peuvent être effectuées éventuellement en présence d'un solvant (toluène, xylène ou acétone/eau).

Parmi les composés R_1H ci-dessus, on peut citer plus particulièrement les composés suivants :

30

- 4-amino benzalmalonate de diméthyle,
- 4-amino benzalmalonate de diéthyle,
- 4-amino benzalmalonate de di-n-propyle,
- 4-amino benzalmalonate de diisopropyle,
- α -cyano-4-aminocinnamate d'éthyle,
- α -cyano-4-aminocinnamate d'isopropyle,
- α -cyano-4-aminocinnamate d'éthyl-2-hexyle.

35

et parmi les composés de formule (I), on peut citer plus particulièrement les composés suivants :

40

- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diéthyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisopropyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diméthyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(α -cyano-4-aminocinnamate d'éthyle)-s-triazine.

45

Ces nouveaux dérivés de s-triazine insolubles ou substantiellement insolubles peuvent être amenés sous une forme particulière convenable par tout moyen ad-hoc tel que notamment broyage à sec ou en milieu solvant, tamisage, atomisation, micronisation, pulvérisation. Ils peuvent ensuite être utilisés comme pigments pour la protection solaire de la peau humaine et des cheveux. Ils peuvent également être utilisés comme agents protecteurs de la lumière dans l'industrie des plastiques, du verre (emballage, verres optiques, notamment pour lunetterie) et autres.

50

La présente invention a également pour objet une composition destinée à protéger une matière sensible au rayonnement ultraviolet, en particulier au rayonnement solaire, comprenant une quantité efficace d'au moins un composé de formule (I).

Plus particulièrement, lorsque la matière sensible à protéger est la peau et/ou les cheveux, cette composition se présente sous la forme d'une composition cosmétique comprenant, dans un support cosmétiquement acceptable, une quantité efficace d'au moins un composé de formule (I).

De préférence, les composés selon l'invention sont utilisés, dans les compositions cosmétiques conformes à l'invention, sous forme particulière, la taille moyenne des particules étant inférieure à 20 μm .

Le ou les composés de formule (I) peuvent être présents dans la composition cosmétique selon l'invention dans

EP 0 790 243 A1

des proportions comprises entre 0,1 et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,1 et 15%.

La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux ou comme composition antisolaire.

Les compositions selon l'invention peuvent bien entendu contenir un ou plusieurs filtres solaires complémentaires actifs dans l'UVA et/ou l'UVB (absorbeurs), hydrophiles ou lipophiles. Ces filtres complémentaires peuvent être notamment choisis parmi les dérivés cinnamiques, les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre, les dérivés de triazine autres que les composés conformes à la présente invention, les dérivés de la benzophénone, les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés de β,β -diphénylacrylate, les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque, les polymères filtres et silicones filtres décrits dans la demande WO-93/04665. D'autres exemples de filtres organiques sont donnés dans la demande de brevet EP-A 0 487 404.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple de la dihydroxyacétone (DHA).

Les compositions selon l'invention peuvent encore contenir des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires : généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP-A-0 518 772 et EP-A-0 518 773.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les émollients, les silicones, les α -hydroxyacides, les agents antimousse, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les séquestrants, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous forme d'émulsions.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges, et ils comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras. Les huiles peuvent être choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment parmi l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, les huiles de silicone, volatiles ou non, les isoparaffines, les poly- α -oléfines, les huiles fluorées et perfluorées. De même, les cires peuvent être choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues en soi.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

Les épaississants peuvent être choisis notamment parmi les acides polyacryliques réticulés, les gommes de guar et celluloses modifiées ou non telles que la gomme de guar hydroxypropylée, la méthylhydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthyl cellulose ou encore l'hydroxyéthylcellulose.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires cités ci-dessus et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement au composé conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Lorsque la composition selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, ou comme composition antisolaire, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme de dispersion vésiculaire non ionique ou encore sous forme d'émulsion, de préférence de type huile-dans-eau, telle qu'une crème ou un lait, sous forme de pommade, de gel, de gel crème, de bâtonnet solide, de stick, de mousse aérosol ou de spray.

Lorsque la composition selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique, de laque pour cheveux et constituer par exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

Lorsque la matière sensible à protéger est un verre organique et/ou minéral ou une matière plastique, les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous la forme d'un vernis que l'on applique sur ladite matière sensible afin de la protéger du rayonnement ultraviolet.

La présente invention a encore pour objet l'utilisation d'au moins un composé de formule (I) dans des, ou pour la fabrication de, compositions destinées à protéger des matières sensibles au rayonnement ultraviolet, en particulier au rayonnement solaire.

EP 0 790 243 A1

En particulier, elle a pour objet l'utilisation d'au moins un composé de formule (I) dans des, ou pour la fabrication de, compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'au moins un composé de formule (I) dans des, ou pour la fabrication de, vernis destinés à protéger des verres organiques et/ou minéraux ou des matières plastiques du rayonnement ultraviolet, en particulier du rayonnement solaire.

Les composés de l'invention peuvent également être incorporés directement dans des matières plastiques, ou dans d'autres matières sensibles au rayonnement ultraviolet, en vue de protéger ces dernières contre ledit rayonnement.

La présente invention a ainsi également pour objet un procédé de protection d'une matière sensible au rayonnement ultraviolet et/ou solaire contre ledit rayonnement, consistant à appliquer sur, ou à incorporer dans, ladite matière sensible une quantité efficace d'un composé de formule (I) ou d'une composition contenant au moins un composé de formule (I).

En particulier, le procédé selon l'invention peut consister à appliquer sur la peau et/ou les cheveux une quantité efficace d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

Dans une autre forme de réalisation de l'invention, le procédé selon l'invention consiste à incorporer dans une matière plastique une quantité efficace d'un composé de formule (I) ou d'une composition contenant au moins un composé de formule (I) afin de protéger ladite matière plastique contre le rayonnement ultraviolet, en particulier contre le rayonnement solaire.

Ainsi, un objet de l'invention est une composition de matière plastique protégée par un tel procédé.

Dans une autre forme de réalisation de l'invention, le procédé selon l'invention consiste à appliquer une quantité efficace dudit composé ou de ladite composition à la surface d'un verre minéral ou organique.

Ainsi, finalement, un dernier objet de l'invention est une composition verrière protégée par ce procédé.

Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

25

EXEMPLE 1:

Préparation de la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diéthyle)-s-triazine :

On chauffe au reflux pendant 10 heures sous azote du chlorure de cyanuryle (0.92 g, 5×10^{-3} mole) et du 4-amino benzalmalonate de diéthyle (3.95 g, 15×10^{-3} mole) dans du xylène (50 ml). On refroidit, filtre et sèche le précipité obtenu (4.3 g, rendement = 60%). Après recristallisation dans l'éthanol absolu, on obtient le produit ayant les caractéristiques suivantes :

Poudre jaune clair insoluble Pf: 130-140°C. UV (Ethanol à 95)	$\lambda_{\max} = 355 \text{ nm},$	$\epsilon_{\max} = 99\,400$
---	------------------------------------	-----------------------------

35

Analyse élémentaire pour C ₄₅ H ₄₈ N ₆ O ₁₆				
théorie :	C : 62.49	H : 5.59	N : 9.72	O : 22.20
trouvé :	C : 62.48	H : 5.65	N : 9.60	O : 22.15

40

EXEMPLE 2:

Préparation de la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisopropyle)-s-triazine

On chauffe au reflux pendant 6 heures sous azote du chlorure de cyanuryle (2.12 g, 0.0115 mole) et du 4-amino benzalmalonate de diisopropyle (11 g, 0.0377 mole) dans du xylène (60 ml). On concentre sous vide et recristallise dans l'éthanol pour obtenir le produit (7.3 g, rendement = 67%) ayant les caractéristiques suivantes :

- poudre jaune clair insoluble
- Pf : 181 °C.
- UV (Ethanol à 95) $\lambda_{\max} = 355 \text{ nm},$ $\epsilon_{\max} = 111\,000$

45

50

55

Analyse élémentaire pour C ₅₁ H ₆₀ N ₆ O ₁₂				
théorie :	C : 64.54	H : 6.37	N : 8.85	O : 20.23
trouvé :	C : 64.76	H : 6.41	N : 8.80	O : 20.09

5

Sur la figure 1 sont représentés sur une même échelle (Longueur d'onde en abscisse, Absorbance en ordonnée) le spectre UV de solide de la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisopropyle)-s-triazine (courbe (1)) et le spectre UV dans l'éthanol du composé soluble chimiquement le plus proche, c'est-à-dire la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine (courbe (2)) dont la synthèse est décrite dans la demande de brevet au nom de la Demande EP-A-0 507 691.

Les spectres ont été obtenus à partir d'un spectrophotomètre Shimadzu UV 2101 PC.

La 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine a été solubilisée à une concentration de 5 mg/l dans de l'éthanol à 95%.

18

La 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisopropyle)-s-triazine brute a été tamisée à 50 µm sur un tamis de monture Inox-toile Inox. Puis elle a été dispersée dans de la vaseline blanche vendue sous la dénomination commerciale « Codex 236 » par la société Sarega à la température de fusion de la vaseline et à raison de 5 g de 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisopropyle)-s-triazine tamisée pour 100 g de vaseline. Ce mélange a ensuite été traité aux ultra-sons pour assurer une dispersion homogène. Un film d'une épaisseur de 60 µm a été analysé.

20

La figure 1 montre clairement que le composé insoluble selon la présente invention, à savoir la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisopropyle)-s-triazine,吸吸 dans l'ensemble du rayonnement UV (280-400 nm).

EXAMPLE 3 :

25

Préparation de la 2,4,6-tris(α -cyano-4-aminocinnamate d'éthyle)-s-triazine :

On chauffe au reflux pendant 12 heures sous azote le chlorure de cyanuryle (1,1 g, 6 mmole) et le α -cyano-4-aminocinnamate d'éthyle (4,32 g, 0,02 mole) dans du xylène (100 ml). On filtre, lave la poudre jaune au xylène puis à l'éthanol pour obtenir le produit (3 g, rendement = 69 %) présentant les caractéristiques suivantes :

36

- poudre jaune d'or insoluble
- Pf : > 300°C
- UV (dmso) λ_{max} = 390 nm.
- Spectre UV solide (5 g de 2,4,6-tris(α -cyano-4-aminocinnamate d'éthyle)-s-triazine pour 100 g de vaseline « Codex 236 ») : cf. Fig 2.
- Absorption : continuum de 320 à 350 nm.

1

Un exemple de composition cosmétique se présentant sous la forme d'une émulsion de type huile-dans-eau va maintenant être donné. (les quantités sont exprimées en % de poids par rapport au poids total de la composition) :

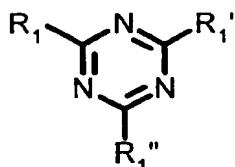
- mélange d'alcool cétylstéarylque et d'alcool cétylstéarylque oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination commerciale «SINNOVAX AO» par Henkel 7 %
- mélange de mono et distéarate de glycérol non autoémulsionnable 2 %
- alcool cétylique 1,5%
- huile de silicone 1,5 %
- adipate de diisopropyle 15 %
- 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diéthyle)-s-triazine (filtre) 5 %
- glycérine, 20 %

- parfum, conservateurs qs
- eau qsq 100 %

5 Cette composition a été réalisée de la manière suivante : après réalisation de l'émulsion, on a dispersé le filtre vers 40°C. On a ensuite homogénéisé la crème obtenue à la tricylindre.

Revendications

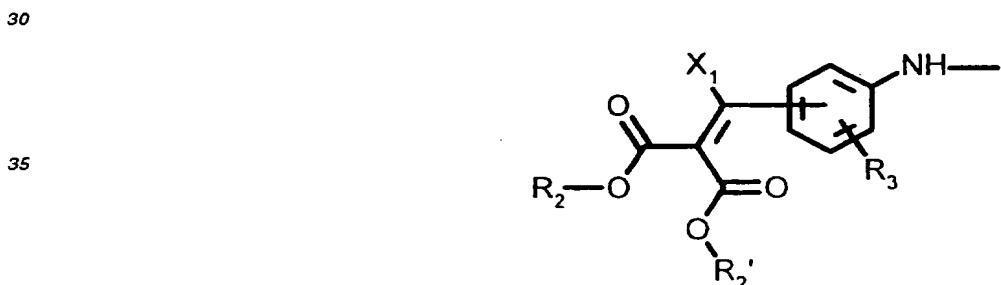
10 1. Composé de formule (I) suivante :



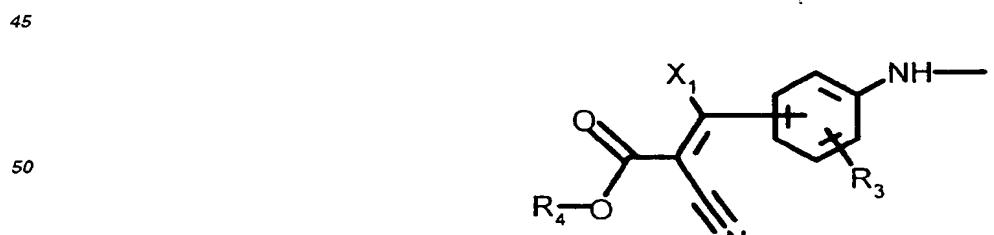
(I)

25 dans laquelle :

- R₁, R_{1'} et R_{1''}, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux monovalents de formules A ou B suivantes :



(A)



(B)

dans lesquelles :

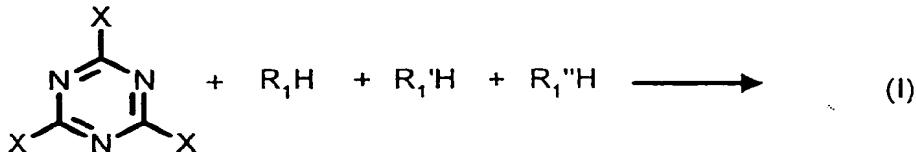
EP 0 790 243 A1

- R₂ et R_{2'}, qui peuvent être identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C₁-C₃ linéaire ou ramifié,
- R₃ désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié ou un radical alkoxy en C₁-C₄,
- R₄ désigne un radical alkyle en C₁-C₁₂ linéaire ou ramifié,
- X₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical phényle éventuellement substitué par un halogène ou par un radical alkyle en C₁-C₄ ou par un radical alkoxy en C₁-C₄.

5

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que lesdits radicaux R₁, R_{1'} et R_{1''} sont identiques.
3. Composé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que lesdits radicaux R₁, R_{1'} et R_{1''} identiques désignent chacun un radical de formule A.
4. Composé selon la revendication 3, caractérisé par le fait qu'il est choisi parmi les composés suivants:
 - la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diéthyle)-s-triazine,
 - la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisopropyle)-s-triazine,
 - la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diméthyle)-s-triazine.
5. Composé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que lesdits radicaux R₁, R_{1'} et R_{1''} identiques désignent chacun un radical de formule B.
6. Composé selon la revendication 5, caractérisé par le fait qu'il s'agit de la 2,4,6-tris(α -cyano-4-aminocinnamate d'éthyle)-s-triazine.
7. Procédé de préparation d'un composé de formule (I) tel que défini à la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comprend le schéma réactionnel suivant :

30



35

(II)

où R₁, R_{1'} et R_{1''} répondent aux définitions de la revendication 1 et X représente un halogène, en particulier le chlore ou le brome.

40

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que, R₁, R_{1'} et R_{1''} étant différents, il est mis en oeuvre selon les trois étapes suivantes : i) R₁H est d'abord introduit dans le mélange réactionnel, ii) R_{1'}H est introduit lorsque R₁H a complètement réagi avec le composé de formule (II), iii) R_{1''}H est introduit lorsque R_{1'}H a complètement réagi avec le composé de formule (II) monosubstitué par R₁.
9. Composition destinée à protéger une matière sensible au rayonnement ultraviolet, en particulier au rayonnement solaire, caractérisée par le fait qu'elle comprend une quantité efficace d'au moins un composé défini à l'une quelconque des revendications 1 à 6.
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition cosmétique destinée à protéger la peau et/ou les cheveux.
11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que ledit composé est sous forme de particules.
12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que la taille moyenne desdites particules est inférieure à 20 μm .
13. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,1 à

EP 0 790 243 A1

15 % en poids, par rapport au poids total de la composition, dudit composé.

5 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre un ou plusieurs filtres solaires complémentaires actifs dans l'UVA et/ou l'UVB choisis parmi les dérivés cinnamiques, les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre, les dérivés de triazine autres que ceux définis dans la revendication 1, les dérivés de la benzophénone, les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés de β,β -diphénylacrylate, les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque, les polymères filtres et silicones filtres.

10 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'une suspension ou d'une dispersion dans des solvants ou des corps gras, d'une dispersion vésiculaire non ionique ou encore d'une émulsion, de préférence de type huile-dans-eau, telle qu'une crème ou un lait, d'une pommade, d'un gel, d'un gel crème, d'un bâtonnet solide, d'un stick, d'une mousse aérosol ou d'un spray.

15 16. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un vernis destiné à protéger un verre organique et/ou minéral ou une matière plastique.

20 17. Utilisation d'au moins un composé défini à l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans des, ou pour la fabrication de, compositions destinées à protéger des matières sensibles au rayonnement ultraviolet, en particulier au rayonnement solaire.

25 18. Utilisation selon la revendication 17, caractérisée par le fait que lesdites compositions sont des compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier contre le rayonnement solaire.

30 19. Utilisation selon la revendication 17, caractérisée par le fait que lesdites compositions sont des vernis pour la protection des verres organiques et/ou minéraux ou des matières plastiques contre le rayonnement ultraviolet, en particulier contre le rayonnement solaire.

35 20. Procédé de protection d'une matière sensible au rayonnement ultraviolet et/ou solaire, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur, ou à incorporer dans, ladite matière sensible une quantité efficace d'un composé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 6 ou d'une composition définie à l'une quelconque des revendications 9 à 16.

35 21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur la peau et/ou les cheveux une quantité efficace d'une composition définie à l'une quelconque des revendications 10 à 15.

40 22. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait qu'il consiste à incorporer dans une matière plastique une quantité efficace dudit composé ou de ladite composition.

40 23. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer une quantité efficace dudit composé ou de ladite composition à la surface d'un verre minéral ou organique.

45 24. Une composition de matière protégée selon le procédé de l'une quelconque des revendications 20, 22 ou 23.

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 97 40 0070

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)						
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée							
D, X	EP 0 507 691 A (L' OREAL) * exemples 1,3 *	1-3,9,17	C07D251/70 A61K7/42						
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 8, 19 Août 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 99778u, DOUARRE,L. ET AL: "Photochemical study of substituted s-triazines" XP002032513 * RN 178878-59-6 * * abrégé * & J. PHOTOCHEM.PHOTOBIOOL. A, vol. 96, no. 1-3, - 1996 pages 71-78,	1							
A	EP 0 507 692 A (L' OREAL) * revendications *	1,9,17							
A	DE 41 05 923 A (BASF AG) * revendications *	1,9,17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)						
			C07D A61K						
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 33%;">Lieu de la recherche</th> <th style="width: 33%;">Date d'achèvement de la recherche</th> <th style="width: 34%;">Examinateur</th> </tr> <tr> <td>LA HAYE</td> <td>6 Juin 1997</td> <td>Van Bijlen, H</td> </tr> </table> <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>				Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	LA HAYE	6 Juin 1997	Van Bijlen, H
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur							
LA HAYE	6 Juin 1997	Van Bijlen, H							